

US 5,623,014

2



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08F 8/30, C08K 5/32, 5/33		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/25588 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Dezember 1993 (23.12.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01395 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Juni 1993 (03.06.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 19 384.2 13. Juni 1992 (13.06.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch- Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BAUER, Gerhard [DE/ DE]; Friedrich-Vogler-Strasse 4, D-6940 Weinheim (DE). AYDIN, Oral [DE/DE]; Sophienstrasse 14, D- 6800 Mannheim 1 (DE). BOTT, Kaspar [DE/DE]; Wer- derstrasse 57, D-6800 Mannheim 1 (DE). NEUHAU- SER, Horst [DE/DE]; Salierstrasse 24, D-6724 Duden- hofen (DE). LEY, Gregor [DE/DE]; In den Trankstuek- ken, D-6719 Wattenheim (DE). ZOSEL, Albrecht [DE/ DE]; Ringweg 9, D-6940 Weinheim (DE). WILD, Jochen [DE/DE]; St.-Martin-Strasse 22, D-6701 Ruppertsberg (DE). HARREUS, Albrecht [DE/DE]; Teichgasse 13, D-6700 Ludwigshafen (DE). WISTUBA, Eckehardt [DE/DE]; Im Obergarten 7, D-6702 Bad Duerkheim (DE).			(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELL- SCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-67056 Ludwigsha- fen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, FI, JP, KR, US, euro- päisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.
(54) Title: DISPERSIONS OR SOLUTIONS CONTAINING HYDROXYLAMINE COMPOUNDS AS CROSS-LINKING AGENTS (54) Bezeichnung: DISPERSION ODER LÖSUNGEN, ENTHALTEND HYDROXYLAMIN-VERBINDUNGEN ALS VER- NETZUNGSMITTEL (57) Abstract The invention concerns dispersions or solutions of a polymerizate, polycondensate or polyadduct formed by a radical reac- tion and including 0.001 to 20 % by wt. of aldehyde-CHO or ketone-CO-groups, the dispersion or solution containing as a cross- linking agent a compound with at least two H ₂ N-O- groups or oxime ether groups derived therefrom. (57) Zusammenfassung Dispersion oder Lösung eines radikalischen Polymerisats, Polykondensats oder Polyaddukts, welche zu 0,001 bis 20 Gew.-% aus Aldehydgruppen -CHO oder Ketogruppen -CO- bestehen, enthaltend als Vernetzungsmittel eine Verbindung mit mindestens zwei H ₂ N-O-Gruppen oder davon abgeleitete Oximethergruppen.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TC	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Dispersion oder Lösungen, enthaltend Hydroxylamin-Verbindungen als Vernetzungsmittel

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Dispersion oder Lösung eines radikalischen Polymerisats, Polykondensats oder Polyaddukts, welches zu 0,001 bis 20 Gew.-% aus Aldehydgruppen -CHO oder Ketogruppen -CO- besteht, enthaltend als Vernetzungsmittel einer Verbindung mit mindestens zwei H₂N-O-Gruppen oder davon abgeleitete Oximethergruppen.

Bei Copolymerisaten, welche in Beschichtungsmitteln oder Klebstoffen Verwendung finden, handelt es sich vielfach um vernetzungsfähige Copolymerisate. Durch eine Vernetzung können z.B. Schutzüberzüge oder Klebstoffbeschichtungen mit guten elastischen Eigenschaften, hoher Kohäsion, d.h. innere Festigkeit, hoher Chemikalien- und Lösemittelbeständigkeit erhalten werden.

Zur Vernetzung wird den Copolymerisaten im allgemeinen ein Vernetzungsmittel zugesetzt, das mit funktionellen Gruppen im Copolymerisat reagiert.

Mögliche Vernetzungsmittel sind z.B. Polyisocyanate, welche mit Hydroxyl- oder Aminogruppen reagieren.

Aus der DE-A-35 21 618 sind entsprechende wäßrige Klebstoffzubereitungen bekannt, bei denen in Wasser dispergierte Polyisocyanate wäßrigen Dispersionen radikalische polymerisierter Copolymerisate als Vernetzungsmittel zugesetzt werden. Ähnliche Klebstoffzubereitungen sind auch in der US-A 4 396 738 und DE-A-31 12 117 beschrieben.

Nachteilig bei diesen wäßrigen Zubereitungen ist jedoch die mangelnde Lagerstabilität. Das Polyisocyanat darf daher erst kurz vor seiner Verwendung als Vernetzungshilfsmittel in Wasser dispergiert und mit dem Copolymerisat gemischt werden.

Eine erhöhte Lagerstabilität kann durch Umsetzung der Isocyanatgruppen mit Blockierungsmitteln, z.B. Oximen, Caprolactam, Phenolen, Maleinsäuredialkylestern erreicht werden. Die erhaltenen sog. blockierten Polyisocyanate hydrolysieren
5 in wässriger Dispersion nur noch in untergeordnetem Ausmaß.

Gegenstand der DE-A-38 07 555 ist ein solches, mit Oximen blockiertes Diisocyanat, welches in Wasser dispergiert wird und sich als Zusatz für in Wasser dispergierte Polymerisate
10 eignet.

Vernetzungsreaktionen treten jedoch erst nach Abspaltung des Blockierungsmittels bei Temperaturen ab ca. 130°C auf.

15 Bisher bekannte wässrige Klebstoffzubereitungen mit Polyisocyanaten als Vernetzungshilfsmittel sind daher entweder nicht Lagerstabil und können daher nur als 2-Komponentensystem Verwendung finden oder vernetzen erst bei hohen Temperaturen.

20 Lagerstabile, bei Raumtemperatur nach Entfernen des Lösungsmittels vernetzende wässrige Dispersionen sind aus der EP-A-3516 bekannt. Diese Dispersionen enthalten Polyhydrazide, welche mit im Copolymerisat einpolymerisierten
25 Monomeren mit Carbonylgruppen reagieren.

Aus der nicht vorveröffentlichten EP 516 074 sind Dispersionen von Copolymerisaten mit Keto- oder Aldehydgruppen bekannt, welche mit Aminoxyverbindungen vernetzen.

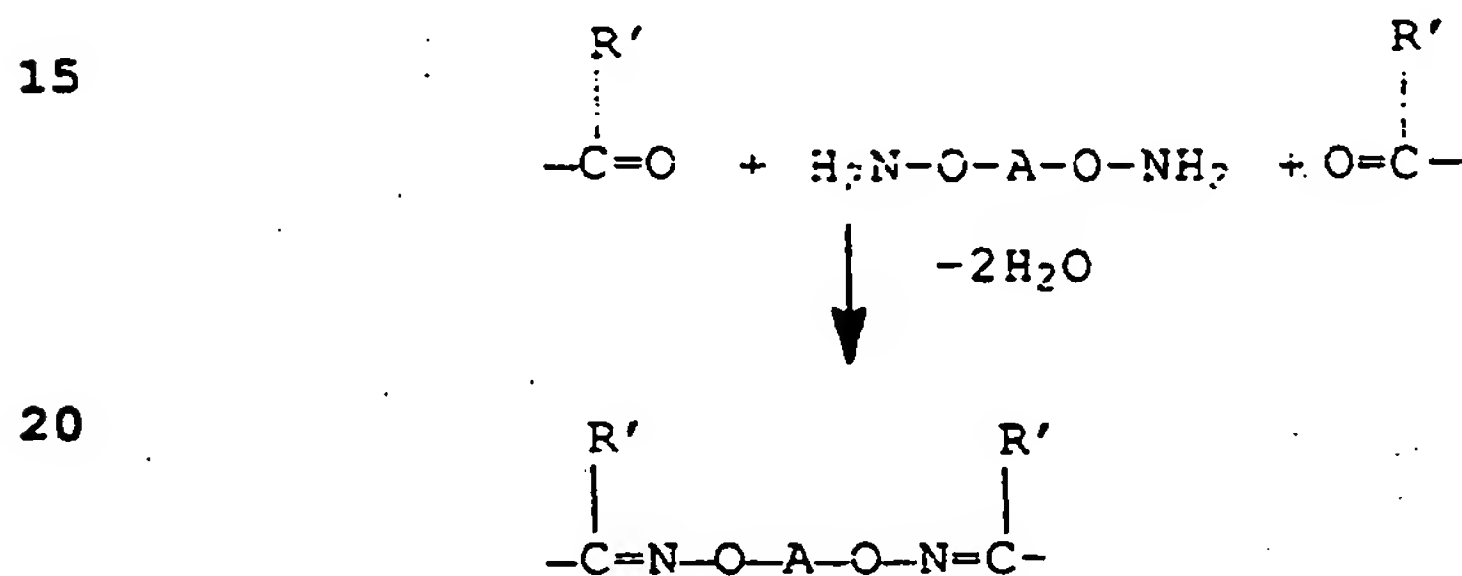
30 Grundsätzlich besteht ein Bedarf an weiteren, bei Raumtemperatur vernetzenden Dispersionen, um Alternativen zur Polyhydrazidvernetzung zu Verfügung stellen zu können. Des weiteren sollen diese Dispersionen gute anwendungstechnische
35 Eigenschaften, z.B. eine gute Haftung, insbesondere Naßhaftung auf unterschiedlichsten Substraten, aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher lagerstabile Dispersionen oder Lösungen von vernetzbaren Copolymerisaten,
40 welche ein Vernetzungsmittel enthalten und bei Raumtemperatur vernetzbar sind.

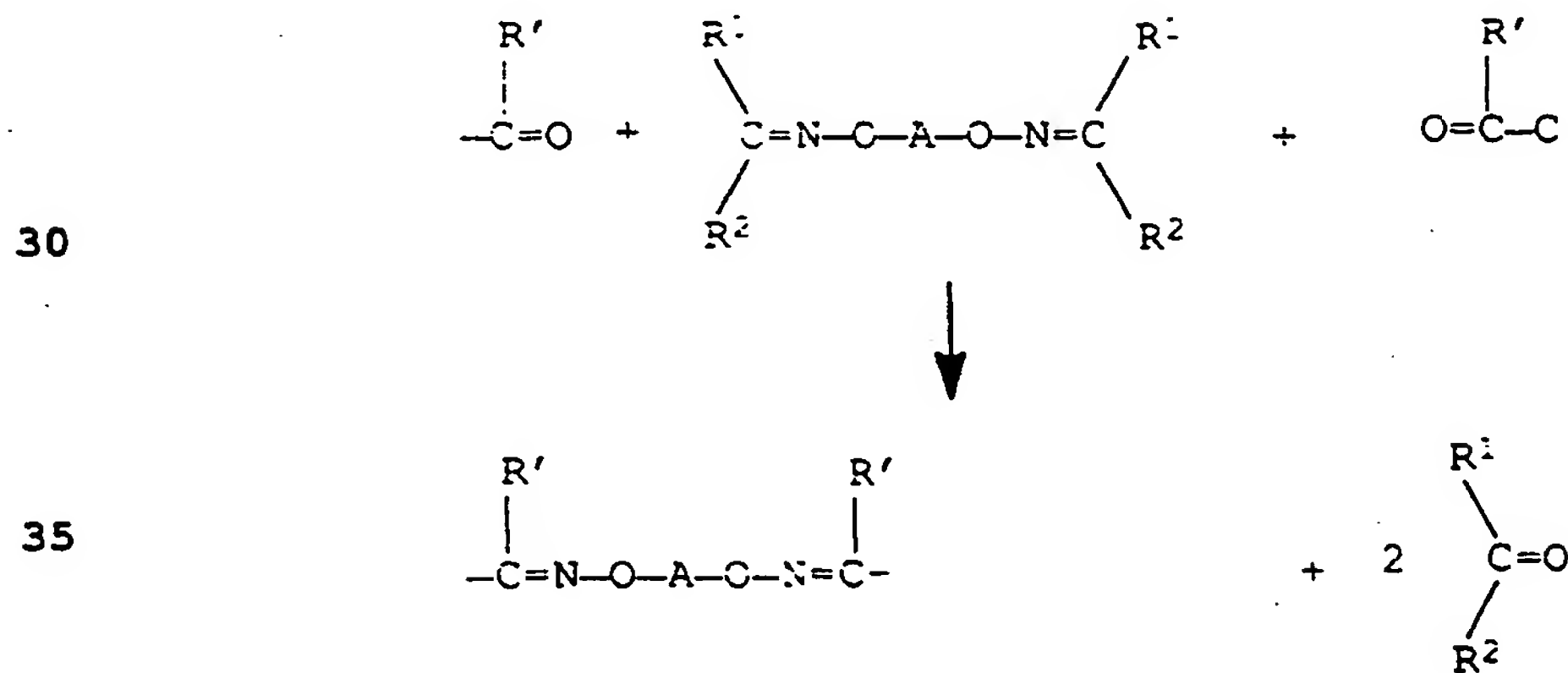
Demgemäß wurde die oben definierte Dispersion oder Lösung sowie ihre Verwendung als Beschichtungsmittel oder Klebstoff gefunden.

- 5 Die Vernetzung der Keto- oder Aldehydgruppen enthaltenden radikalischen Polymerisate, Polykondensate oder Polyaddukte mit den Vernetzungsmitteln, welche mindestens zwei $\text{H}_2\text{N-O-}$ Gruppen oder davon abgeleitete Oximethergruppen enthalten, tritt bei Entfernung der flüssigen Phase der Dispersion oder
- 10 Lösung ein und verläuft wahrscheinlich nach folgenden Schemen:

mit Hydroxylaminderivaten



25 mit Oximethern



- 40 Bei der Verwendung von Vernetzungsmitteln mit $\text{H}_2\text{N-O-}$ Gruppen oder davon abgeleiteten Oximethergruppen ergibt sich daher das gleiche, vernetzte Endprodukt. Im ersten Fall handelt es

sich bei der Vernetzungsreaktion um eine Oximierung, im zweiten Fall um eine Umoximierung.

- 5 Weitere Ausführungen betreffen die Bestandteile der erfindungsgemäßen Dispersion oder Lösung, ihre Herstellung und Verwendung.

- 10 Die erfindungsgemäße Dispersion oder Lösung enthält ein Polymerisat, Polykondensat oder Polyaddukt, das zu 0,001 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zu 0,05 bis 3 Gew.-% aus Aldehydgruppen -CHO- oder Ketogruppen -CO- besteht.

- 15 Es kann sich dabei z.B. um ein radikalisch polymerisiertes Copolymerisat, ein Polyester als Polykondensat oder ein Polyurethan als Polyaddukt handeln.

- 20 Im Falle der radikalisch polymerisierten Copolymerisate sind die Aldehyd- oder Ketogruppen vorzugsweise durch ethylenisch ungesättigte Verbindungen, welche diese Gruppen enthalten, einpolymerisiert.

- 25 Vorzugsweise handelt es sich um ethylenisch ungesättigte Verbindungen mit ein oder zwei Aldehyd-, bzw. Ketogruppen oder einer Aldehyd- und einer Ketogruppe und einer radikalisch polymerisierbaren olefinischen Doppelbindung (im weiteren Monomere a) genannt).

- 30 Im Falle eines Polyesters kann es sich z.B. um Monoalkohole, Diole, Monocarbonsäuren oder Dicarbonsäuren, im Falle eines Polyurethans kann es sich z.B. um Mono-, Diisocyanate oder ebenfalls Monoalkohole oder Diole handeln, welche Aldehyd- oder Ketogruppen enthalten.

- 35 Als Monoalkohole genannt seien z.B. Hydroxyaceton, Hydroxybenzaldehyd, Acetoin und Benzoin.

- Geeignete Monocarbonsäuren sind z.B. Ketocarbonsäuren, wie Brenztraubensäure oder Lävulinsäure.

- 40 Ferner können Verbindungen mit Aldehyd- oder Ketogruppen in die Polymerisate, Polykondensate oder Polyaddukte nicht nur als Bestandteil der Hauptkette, sondern auch durch Umsetzung

mit reaktiven Gruppen in der Polymerhauptkette an die Polymerisate, Polykondensate oder Polyaddukte gebunden werden.

- 5 Bevorzugt ist ein radikalisch polymerisiertes Copolymerisat, welches aus den Monomeren a), welche Aldehyd- oder Ketogruppen enthalten, und weiteren Monomeren b) und c) besteht.

- 10 Als Monomere a) kommen z.B. Acrolein, Methacrolein, Vinylalkylketone mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, Formylstyrol, (Meth-)acrylsäurealkylester mit ein oder zwei Keto- oder Aldehyd-, bzw. einer Aldehyd- und einer Ketogruppe im Alkylrest, wobei der Alkylrest vorzugsweise insgesamt 3 bis 10 Kohlenstoffatome umfaßt; z.B. (Meth)acryloxyalkylpropanale, wie sie in der
15 DE-A-27 22 097 beschrieben sind. Des weiteren eignen sich auch N-Oxoalkyl(meth)acrylamide wie sie z.B. aus der US-A-4 226 007, der DE-A-20 61 213 oder DE-A-22 07 209 bekannt sind.

- 20 Besonders bevorzugt sind Acetoacetyl(meth)acrylat, Acetoacetoxyethyl(meth)acrylat und insbesondere Diacetonacrylamid.

- 25 Die Hauptmonomeren b) sind in dem Copolymerisat insbesondere zu 20 bis 99,99, bevorzugt 60 bis 99,9 und besonders bevorzugt zu 80 bis 99,5 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, enthalten.

- 30 Als Monomere b) kommen Ester der Acryl- oder Methacrylsäure von 1 bis 20 C-Atome enthaltenden Alkylalkoholen in Frage. Als solche Alkohole seien genannt Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, s- und t-Butanol, n-Pentanol, Isoamylalkohol, n-Hexanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Lauryl- und Stearylalkohol.

- 35 Gute Ergebnisse werden mit (Meth)-acrylsäurealkylestern mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat erzielt.

- 40 Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Weiterhin kommen Vinyliester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen wie Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat und Vinylacetat in Betracht.

- Als vinylaromatische Verbindungen mit bis zu 20 C-Atomen kommen Vinyltoluol, *a*- und *p*-Styrol, *α*-Butylstyrol, *i*-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für ethylenisch ungesättigte Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

- 10 Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

- 15 Als nicht aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und mindestens zwei konjugierten olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

- Die Monomeren b) können insbesondere auch im Gemisch eingesetzt werden, vor allem, um gewünschte Glasübergangstemperaturen des Copolymerisats einzustellen.

- 20 Als weitere, d.h. nicht unter a) und b) fallende, copolymerisierbare Monomere c) kommen z.B. Ester der Acryl- und Methacrylsäure von Alkoholen mit 1 bis 20 C-Atomen, die außer dem Sauerstoffatom in der Alkoholgruppe mindestens ein weiteres Heteroatom enthalten und/oder die einen aliphatischen oder aromatischen Ring enthalten, in Betracht.

- Genannt seien z.B. 2-Ethoxyethylacrylat, 2-Butoxyethyl(meth)-acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat, (Meth)acrylsäurearyl-, -alkaryl- oder cycloalkylester, wie Cyclohexyl(meth)acrylat, Phenylethyl(meth)-acrylat, Phenylpropyl(meth)acrylat- oder Acrylsäureester von heterocyclischen Alkoholen wie Furfuryl-
- 30 (meth)acrylat.

- Darüber hinaus seien noch weitere Comonomere wie (Meth)acrylamid sowie deren am Stickstoff mit C₁-C₄-Alkyl substituierten Derivate genannt.

- 40 Von besonderer Bedeutung sind auch hydroxyfunktionelle Comonomere, z.B. (Meth)acrylsäure-C₁-C₁₅-alkylester, welche durch ein oder zwei Hydroxygruppen substituiert sind. Insbe-

sondere von Bedeutung als hydroxyfunktionelle Comonomere sind (Meth)acrylsäure-C₁-C₄-Hydroxyalkylester, wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutyl(meth)acrylat.

- 5 Die Mitverwendung von Comonomeren mit salzbildenden Gruppen empfiehlt sich z.B. für die Herstellung selbstdispersgierbarer Copolymerisate, die z.B. für wäßrige Sekundärdispersionen geeignet sind. Comonomere mit salzbildenden Gruppen sind insbesondere Itaconsäure, Acrylsäure und Meth-
- 10 acrylsäure.

Der Gewichtsanteil der weiteren Comonomeren im Copolymerisat kann insbesondere 0 bis 50 %, vorzugsweise 0 bis 20 % und ganz besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% betragen.

- 15 Die Anteile der Monomeren a), b) und c) addieren sich zu 100 Gew.-%.

- 20 Der Anteil der Monomeren a) wird dabei so gewählt, daß der oben angegebene Gehalt an Aldehyd- oder Ketogruppen im Copolymerisat vorliegt.

- 25 Die Herstellung des Copolymerisats erfolgt durch radikalische Polymerisation. Geeignete Polymerisationsmethoden, wie Substanz-, Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation sind dem Fachmann bekannt.

- 30 Vorzugsweise wird das Copolymerisat durch Lösungspolymerisation mit anschließender Dispergierung in Wasser oder besonders bevorzugt durch Emulsionspolymerisation hergestellt, wobei das Copolymerisat als wäßrige Dispersion erhalten wird.

- 35 Die Comonomeren können bei der Emulsionspolymerisation wie üblich in Gegenwart eines wasserlöslichen Initiators und eines Emulgators bei vorzugsweise 30 bis 95°C polymerisiert werden.

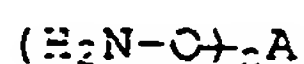
- 40 Geeignete Initiatoren sind z.B. Natrium-, Kalium- und Ammoniumpersulfat, tert.-Butylhydroperoxide, wasserlösliche Azoverbindungen oder auch Redoxinitiatoren.

Als Emulgatoren dienen z.B. Alkalisalze von längerkettigen Fettsäuren, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, alkylierte Arylsulfonate oder alkylierte Biphenylethersulfonate.

- 5 Des weiteren kommen als Emulgatoren Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylen- oder Propylenoxid mit Fettalkoholen, -säuren oder Phenol, bzw. Alkylphenolen in Betracht.
- 10 Im Falle von wäßrigen Sekundärdispersionen wird das Copolymerisat zunächst durch Lösungspolymerisation in einem organischen Lösungsmittel hergestellt und anschließend unter Zugabe von Salzbildnern, z.B. von Ammoniak zu Carbonsäuregruppen enthaltenden Copolymerisaten, in Wasser ohne Verwendung eines Emulgators oder Dispergierhilfsmittels dispergiert.
- 15 Das organische Lösungsmittel kann abdestilliert werden. Die Herstellung von wäßrigen Sekundär-dispersionen ist dem Fachmann bekannt und z.B. in der DE-A-37 20 860 beschrieben.
- 20 Zur Einstellung des Molekulargewichts können bei der Polymerisation Regler eingesetzt werden. Geeignet sind z.B. -SH enthaltende Verbindungen wie Mercaptoethanol, Mercaptopropanol, Thiophenol, Thioglycerin, Thioglykolsäureethylester, Thioglykolsäuremethylester und tert.-Dodecylmercaptan.
- 25 Die Art und Menge der Comonomeren wird zweckdienlicherweise so gewählt, daß das erhaltene Copolymerisat eine Glasübergangstemperatur zwischen bevorzugt -60 und +140°C. Je nachdem, ob harte oder weiche Beschichtungen gewünscht sind, werden durch Wahl der Monomeren hohe oder tiefe Glasübergangstemperaturen eingestellt. Die Glasübergangstemperatur des Copolymerisats läßt sich nach üblichen Methoden wie Differentialthermoanalyse oder Differential Scanning Calorimetrie (s. z.B. ASTM 3418/82, sog. "midpoint temperature") bestimmen.
- 30 Die erfindungsgemäße Dispersion oder Lösung enthält weiterhin als Vernetzungsmittel eine Verbindung mit mindestens zwei H₂N-O-Gruppen oder davon abgeleiteten Oximethergruppen. Bei Oximen handelt es sich, wie allgemein bekannt, um die Umsetzungsprodukte von Verbindungen mit Keto- oder Aldehydgruppen mit Hydroxylaminderivaten. Bei diesem Vernetzungs-
- 35 40

mittel kann es sich um eine aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Verbindung handeln.

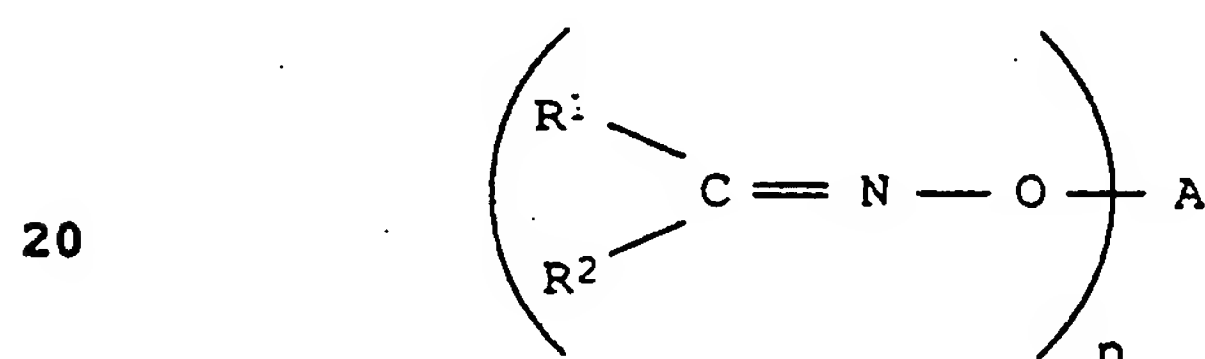
Vorzugsweise handelt es sich um ein Hydroxylaminderivat der
5 allgemeinen Formel



I,

10 worin A für einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest aus 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, welcher durch 1 bis 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, und n für 2, 3, oder 4 steht,

15 oder einen Oximether der Formel



II,

25 worin A und n die oben genannte Bedeutung haben und R¹ und R² unabhängig voneinander für einen C₁-C₁₀-Alkyl, einen C₁-C₁₀-Alkoxy-, einen C₃-C₁₀-Cycloalkyl- oder einen C₃-C₁₀-Arylrest, welche auch 1 bis 3 nicht benachbarte Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome in der Kohlenstoffkette oder im Kohlenstoffring enthalten und durch 1
30 bis 3 C₁-C₄-Alkyl- oder -Alkoxygruppen substituiert sein können, stehen, R¹ oder R² für ein Wasserstoffatom stehen können,

35 oder R¹ und R² gemeinsam eine Brücke aus 2 bis 14 Kohlenstoffatomen bilden, wobei ein Teil der Kohlenstoffatome auch Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann.

Bei der Variablen A in Formeln I und II handelt es sich bevorzugt um eine Kohlenwasserstoffkette aus 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und n ist vorzugsweise gleich 2.
40

Die Reste R¹ und R² stehen jeweils bevorzugt für ein Wasserstoffatom, eine C₁- bis C₆-Alkylgruppe oder eine C₁- bis C₆-Alkoxygruppe. Im Falle des Wasserstoffatoms kann nur einer der Reste R¹ oder R² für ein Wasserstoffatom stehen.

5

Die Herstellung der Verbindungen mit der Formel I ist z.B. von Dabney White-Dixon und Randy H. Weiss bzw. Ludwig Bauer und K.S. Luresch in Journal of Organic Chemistry, Band 49 (1984), Seiten 4487 bis 4494 bzw. Band 28 (1963), Seiten 1604 bis 1608 beschrieben.

10

Demnach können die Hydroxylaminderivate z.B. durch Umsetzung von dibromierten Verbindungen mit N-Hydroxyphthalimid durch Substitution der Bromatome in Phthalimidooxyderivate überführt werden, aus denen dann durch Hydrolyse die Hydroxylaminderivate entstehen.

15

Die Hydroxylaminderivate sind auch über Oximether als Zwischenstufe erhältlich. (Zh. Org. Khim., Band 24 (1988), Seite 2538 und J. Med. Chem. Band 7 (1964), Seite 329).

20

Während Hydroxylaminderivate der Formel I im allgemeinen mit einer mehr oder weniger aufwendigen Schutzgruppentechnik hergestellt werden, sind die entsprechenden Oximether der Formel II direkt durch Umsetzung der Alkalisalze von Oximen mit Dihalogenverbindungen zugänglich. Zh. Org. Khim., Band 24, 1988, Seite 2538 ff).

25

Von besonderem Vorteil ist dabei die Umsetzung des Oxims mit einer Dihalogenverbindung in wäßriger Natronlauge in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators, z.B. Tetrahexylammoniumchlorid, wobei kein Lösungsmittel verwendet werden muß.

30

Vorzugsweise beträgt der Gewichtsanteil des Vernetzungsmittels mit mindestens zwei H₂N-O-Gruppen oder davon abgeleiteten Oximethergruppen 0,01 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat, Polykondensat oder Polyaddukt. Vorteilhafterweise wird der Gehalt an Vernetzungsmittel so gewählt, daß die H₂N-O-Gruppen und/oder Oximethergruppen im ungefähr äquimolaren Verhältnis zu den Keto- und/oder Aldehydgruppen vorliegen.

40

Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen Dispersion oder Lösung liegt bevorzugt zwischen 20 und 90 Gew.-%, insbesondere zwischen 30 und 70 Gew.-%.

5

Die erfindungsgemäße Dispersion oder Lösung eignet sich als Beschichtungsmittel für unterschiedliche Substrate mit Kunststoff-, Holz- oder Metalloberflächen oder z.B. für Textilien, Fliesstoffe, Leder oder Papier. Sie eignet sich
10 ebenfalls für Anwendungen in der Bauchemie z.B. als Klebstoffe, Dichtungsmassen, Bindemittel oder ähnliches. Bei den Beschichtungen kann es sich z.B. um Anstriche, Schutzüberzüge oder Klebstoffbeschichtungen handeln.

15 Insbesondere ist für die genannte Verwendung eine wäßrige Dispersion eines radikalisch polymerisierten Copolymerisats geeignet.

Die wäßrige Dispersion kann auch organische, vorzugsweise
20 mit Wasser mischbare Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel enthalten.

Die erfindungsgemäße Dispersion oder Lösung kann je nach Verwendungszweck übliche Hilfs- und Zusatzmittel enthalten.
25 Hierzu gehören beispielsweise Füllstoffe wie Quarzmehl, Quarzsand, hochdisperse Kieselsäure, Schwerspat, Calciumcarbonat, Kreide, Dolomit oder Talkum, die oft zusammen mit geeigneten Netzmitteln wie z.B. Polyphosphaten wie Natriumhexamethaphosphat, Naphthalinsulfonsäure, Ammonium- oder Na-
30 triumpolyacrylsäuresalze eingesetzt werden, wobei die Netzmittel im allgemeinen von 0,2 bis 0,6 Gew.-%, bezogen auf den Füllstoff, zugesetzt werden.

Fungizide zur Konservierung werden, falls gewünscht im allgemeinen in Mengen von 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die
35 gesamte Dispersionen oder Lösung eingesetzt. Geeignete Fungizide sind beispielsweise Phenol- oder Kresol-Derivate oder zinnorganische Verbindungen.

40 Besonders eignet sich die erfindungsgemäße Dispersion oder Lösung, insbesondere als wäßrige Dispersion eines radikalischen Copolymerisats, als Dichtstoff oder Klebstoff, insbesondere z.B. als Kaschierklebstoff zur Herstellung von

Verbundfolien und Glanzfolien. Als Klebstoff können die Dispersionen neben obengenannten Zusatzstoffen noch spezielle, in der Klebstofftechnologie übliche Hilfs- und Zusatzmittel enthalten. Hierzu gehören beispielsweise Verdickungsmittel, 5 Weichmacher oder auch klebrigmachende Harze wie z.B. Naturharze oder modifizierte Harze wie Kclophoniumester oder synthetische Harze wie Phthalatharze.

Dispersionen, welche als Klebstoff Verwendung finden, enthalten besonders bevorzugt Alkyl(meth)acrylate als Comonomere b) im Copolymerisat. 10

Die Glasübergangstemperatur der Copolymerisate wird bei der Verwendung als Klebstoffzubereitung bevorzugt auf Werte zwischen 0 und -40°C eingestellt. 15

Die Dispersionen zeigen bei der Verwendung als Klebstoff überraschend auch eine sehr gute Haftung, insbesondere Naßhaftung. 20

Der pH-Wert der Dispersion wird bevorzugt auf einen Wert zwischen 2 und 9 eingestellt, da die Vernetzungsreaktion mit den Copolymerisaten sauer katalysiert werden kann.

25 Die erfindungsgemäße Dispersion oder Lösung ist lagerstabil. Die Vernetzungsreaktion tritt schon bei Raumtemperatur bei Entfernen der flüssigen Phase, z.B. Verflüchtigung des Wassers ein.

30 Durch Temperaturerhöhung z.B. auf 30 bis 100°C kann die Verflüchtigung des Wassers beschleunigt werden.

Bei der Beschichtung von Substraten ist es prinzipiell auch möglich, eine Dispersion oder Lösung des Polymerisats, Polykondensats oder Polyaddukts, welche die Hydroxylamine oder 35 Oximetherderivate nicht enthält, auf eine Oberfläche aufzutragen, auf die bereits vorher in einem getrennten Arbeitsgang Hydroxylamine oder Oximether aufgebracht wurden.

40 In diesem Fall wirken die Hydroxylamine oder Oximetherderivate als sog. Primer.

Nach Auftragen der Dispersion oder Lösung tritt dann die Vernetzung wie oben ein.

Beispiele

5

I Hydroxylaminderivate als Vernetzer

Herstellung der Copolymerisate

10

Copolymerisatdispersion 1

15

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer und zwei Zulaufgefäßen (Zulauf 1 und Zulauf 2) wurden 200 g entsalztes Wasser, 37 g des Zulaufs 1 (siehe unten) und 20 g des Zulaufs 2 vorgelegt und auf 85°C erwärmt. Nach 15 Minuten wurde innerhalb von 2 h gleichmäßig der Zulauf 1 sowie innerhalb von 2,5 h gleichmäßig der Zulauf 2 zum Reaktionsgefäß zugegeben. Nach der letzten Initiator-Zugabe (Zulauf 2) wurde die Dispersion noch 1 Stunde bei 85°C gerührt.

20

Zulauf 1: (dieser Zulauf wird während der Polymerisation gerührt)

25

107,5 g	entsalztes Wasser
400 g	Ethylacrylat
90 g	Methylmethacrylat
50 g	20 gew.-%ige wäßrige Diacetonacrylamid-Lösung
50 g	20 gew.-%ige Lösung des Natriumsalzes vom
	p-Dodecyldiphenyletherdisulfonat in Wasser
	(Emulgator)
50 g	20 gew.-%ige Lösung des Umsetzungsprodukts
von	p-Isononylphenol mit ca. 50 Mol Ethylenoxid
	in Wasser (Emulgator)

30

35

Zulauf 2:

100 g	entsalztes Wasser
3 g	Natriumpersulfat

40

Copolymerisattdispersionen 2 bis 6 wurden entsprechend hergestellt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Zusammensetzung der Copolymerisate in Gew.-%

Copolymerisattdispersion	EA	MMA	HEA	DAA	AAEM
1	80	18		2	
2	99			1	
3	96			4	
4	77,7	17,4			4,9
5	80	18	2		
6	99		1		

Abkürzungen

EA: Ethylacrylat

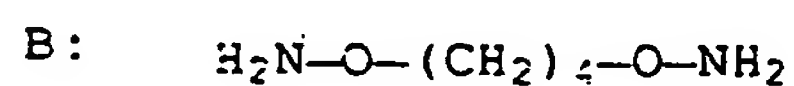
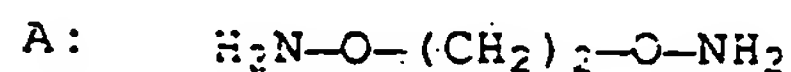
MMA: Methylmethacrylat

HEA: Hydroxyethylacrylat

DAA: Diacetonacrylamid

AAEM: Acetoacetoxyethylmethacrylat

Den erhaltenen Dispersionen wurden die Hydroxylaminderivate



in äquimolaren Mengen der Aminogruppen, bezogen auf die Aldehyd- bzw. Ketogruppen zugesetzt.

Die Herstellung der Substanzen A bis C ist in J. Org. Chem. 28, S. 1604 (1963) von L. Bauer und K.S. Suresh beschrieben.

Die erhaltenen Mischungen waren lagerstabil.

Prüfung auf Vernetzbarkeit (Quellung) und anwendungs-
technische Prüfung (Glanzfolienprüfung)

Quellung

5

Die Dispersionszubereitungen wurden verfilmt und die
Filme 1 Woche bei Raumtemperatur getrocknet. Anschlie-
ßend wurde das Quellungsverhalten als Maß für den Ver-
netzungsgrad dieser Filme in Tetrahydrofuran untersucht,
10 indem ca. 1 g der verfilmten Proben in Toluol und DMF
2 Tage gelagert und die Lösungsmittelaufnahme in 3 ge-
messen wurde.

15 Mit zunehmender Vernetzungsdichte kommt es zu einer Ab-
nahme der Lösungsmittelaufnahme bei der Quellung.

Nicht oder kaum vernetzte Polymere werden aufgelöst oder
quellen aufgrund der außerordentlich geringen Vernet-
zungsdichte übermäßig stark an.

20

(Ergebnisse in Tab. 2).

Glanzfolienprüfung

25 Die Dispersionszubereitungen wurden mit einer Trocken-
schichtdicke von 5 g/m² auf mit Offsetfarben bedruckten
Kartonagen gerakelt, bei 60°C getrocknet und nach ca.
30 sec mit biaxial verstreckten Polypropylenfolien
(o-PP) kaschiert.

30

Es wurde geprüft, ob es beim Abreißen der Folie (Schäl-
prüfung) zu einem Papier- und Farbausriß von der Karto-
nage kommt (Note 1: vollständiger Papier- oder Farbaus-
riß, Note 2: teilweiser Papier- oder Farbausriß) und ob
35 sich im Bereich von Nuten (Prägungen in der Kartonage)
die Folie ablöst bzw. nicht fest anliegt (Nutstandfe-
stigkeit; + = keine Ablösung an der Nut, - = Ablösung an
der Nut und +/- = teilweise Ablösung an der Nut).

40

(Ergebnisse in Tab. 2).

Tabelle 2

5	Disper- sion	Vernetzer	Lösungs- mittel- aufnahme %	Schäl- prüfung	Nutstand- festig- keit
	1	A	500	1	+
	2	A	580	1	+
10	3	A	490	1	+
	4	A	560	1	+
	1	B	520	1	+
	2	B	490	1	+
15	3	B	500	1	+
	4	B	570	1	+
	1	C	560	1	+
	3	C	580	1	+
	zum Vergleich				
20	5	A	1000*	1	+/-
	5	B	1100*	1	+/-
	6	A	1600*	1	+/-
	6	B	1500*	1	+/-
25	1	-	-*	2	-
	3	-	-*	2	-

* Probe war zum großen Teil aufgelöst

30

35

40

Herstellung von Dispersionsfarben

Als Polymere zur Herstellung von Dispersionsfarben wurden eingesetzt (Teile sind Gewichtsteile):

5

10

15

20

Polymer-dispersion	Zusammensetzung
7 (Vergleich):	Copolymerisat aus 50 Teilen (Tl) Methylmethacrylat und 50 Tl n-Butylacrylat
8 (Vergleich):	Copolymerisat und Vernetzer aus 50 Tl Methylmethacrylat, 45 Tl Ethylmethacrylat, 3 Tl Diacetonacrylamid (Copolymerisat) und zusätzlich 2 Tl Adipinsäuredihydrazid (Vernetzer)
9:	Copolymerisat und Vernetzer aus 51 Tl Methylmethacrylat, 43 Tl n-Butylacrylat, 4 Tl Diacetonacrylamid (Copolymerisat) und 2 Tl Hydroxylaminderivat A (Vernetzer)

25

Mit den Polymerdispersionen wurden gemäß folgender Rezeptur Dispersionsfarben hergestellt.

30

35

40

Bestandteile	Gew.-teile
Polyurethanverdicker 25 gew.-%ig in Wasser/Butyldiglykol (1:4)	10,0
Na-Salz eines Acrylsäurepolymeren (Pigmentdispergierhilfsmittel)	8,0
Ammoniak konz.	0,2
Konservierungsmittel	0,2
Entschäumer auf Siliconbasis	0,3
TiO ₂	22,3
Propylenglykol	9,9
Butyldiglykol	2,5
Isopropylethylenglykol	1,2
Wasser	1,6
Polymerdisp. 50 gew.-%ig	54

Die Dispersionsfarben wurden auf Naßhaftung und Glanz geprüft:

Naßhaftungsprüfung

5

Der Dispersionslack wurde auf einen mit einem Alkydlack beschichteten Prüfkörper in einer Naßschichtdicke von 200 µm aufgezogen. Nach 3 Tagen Trocknung bei 23°C/65 % rel. Luftfeuchtigkeit wurde der Prüfkörper bei Raumtemperatur 8 Stunden in Wasser gestellt, 16 Stunden bei -20°C eingefroren und dann 10 min in Wasser bei 23°C gestellt.

10

15

Geprüft wurde die Haftung des Dispersionslack auf dem Alkydlack. Dazu wurde mit dem Fingernagel versucht, den Dispersionslack abzuziehen.

20

Sehr gute Naßhaftung liegt vor, wenn sich der Dispersionslack nicht abziehen läßt, keine Naßhaftung liegt vor, wenn er sich vollständig abziehen läßt.

25

Eigenschaften der Dispersionslackfarbe	7	8	9
Naßhaftung	keine	befriedigend*	sehr gut

30

* Lack läßt sich teilweise abziehen

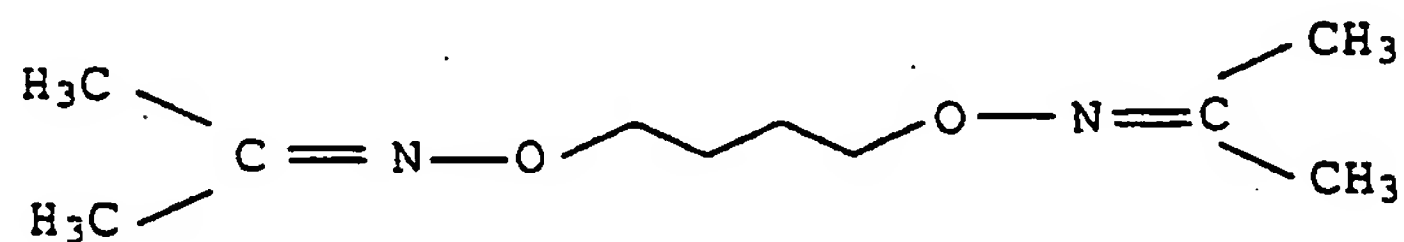
II Oximether als Vernetzer

Herstellung der Oximether

35

Acetonoxim-(1,4-butylen)-ether

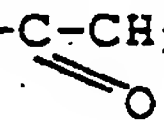
40



Eine Mischung aus 75,0 g einer 40 %igen Natronlauge, 32,0 g (0,25 mol) 1,4-Dichlorbutan, 36,5 g (0,50 mol) Acetonoxim und 1,0 g Tetrahexylammoniumchlorid wird 7 h zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung verdünnt man mit 100 ml Wasser, um das ausgefallene Natriumchlorid zu lösen, und trennt die obere Phase mit dem Wertprodukt in einem Scheidetrichter ab. Letztere enthält 37 g (74 % Ausbeute) Acetonoxim-(1,4-butylen)-ether, der durch Destillation i.Vak. gereinigt wird; Sdp. = 119 bis 121°C bei 18 mbar.

In entsprechender Weise wurden die Oximether der Tabelle 3 hergestellt (R^1 , R^2 und A entsprechend Formel I).

Tabelle 3

Oximether	R^1	R^2	A
D	H ₃ C-	H ₃ C-	-C ₄ H ₈ -
E	H ₃ C-	H ₅ C ₂ O-	-C ₄ H ₈ -
F	H-	tert.-Butyl	-C ₄ H ₈ -
G	H-		-C ₄ H ₈ -
H	H ₃ C-	tert.-Butyl	-C ₄ H ₈ -
I	H ₃ C-	H ₃ C-	-C ₆ H ₁₂ -

Herstellung von Copolymerisatdispersionen

Die Herstellung erfolgte wie unter I beschrieben. Die Zusammensetzung der Copolymerisate ist in Tab. 4 wiedergegeben.

Tabelle 4

Zusammensetzung des Copolymerisats in Gew.-%

5

Copolymerisat- dispersion	EA	MMA	HEA	DAA	AAEM
10	96			4	
11	77,7	17,4			4,9
12	96		2	2	

10

Prüfung auf Vernetzbarkeit (Quellung) und anwendungs-
technische Prüfung

15

Den Dispersionen wurden jeweils Oximether D-I zugesetzt, wobei die Oximgruppen zu den Keto- bzw. Aldehydgruppen äquimolar waren.

20

Die erhaltenen Dispersionszubereitungen waren lagerstabil.

25

Zur Herstellung von Verbundflächen wurden die Dispersionszubereitungen mit einer Trockenschichtdicke von 3 g/m² auf verschiedene auf 50°C erwärmte Folien (Polyethylenterephthalat: PETP; Polyamid: PA; Polyvinylchlorid: PVC; Polypropylen (coronavorbehandelt): PP) gerkelt, und nach 20 sec. mit einer Polyethylenfolie (coronavorbehandelt) kaschiert. Anschließend wurden die Folien 7 Tage bei Raumtemperatur und Normalklima gelagert und danach in 2 cm breite Streifen zerschnitten. Diese Streifen wurden dann bei 23°C im Winkel von 180°C mit einer Geschwindigkeit von 100 m/min abgezogen. Es wurde die Schälkraft in N bei den 2 cm breiten Streifen bestimmt. (Tabelle 5)

30

35

40

Tabelle 5

				Schälfestigkeit der Verbund-folie in N/cm			
	Dis-per-sion	Ver-net-zer	Lö-sungs-mittel-auf-nahme	PETP/PE	PA/PE	PVC/P E	PP/PE
5							
10	10	E	1000	3,5	2,0	4,7	1,9
	10	F	980	3,1	2,3	4,3	2,3
	10	D	700	4,1	2,7	4,9	2,5
15	10	G	1200	2,9	2,4	4,0	2,3
	10	H	1000	3,0	2,8	4,2	2,1
	10	I	1100	3,9	2,4	4,5	1,9
20	11	E	900	3,1	2,1	4,3	1,0
	11	F	970	3,2	2,3	4,0	1,2
	11	D	750	4,6	2,9	4,8	1,9
	11	G	1150	3,5	2,4	4,2	1,8
	11	H	900	3,1	2,3	4,1	1,6
25	11	I	1050	3,7	2,4	4,4	1,5
	12	E	1100	3,1	2,4	4,0	1,3
	12	F	1000	3,5	2,1	4,3	1,7
30	12	D	750	4,7	2,9	4,8	1,9
	12	G	1150	3,9	2,0	4,2	1,4
	12	H	1040	4,0	2,3	4,1	1,3
	12	I	1100	3,3	2,2	4,4	1,7
35	zum Vergleich						
	10	-	-	0,5	0,9	0,6	0,1
	11	-	-	0,5	0,3	0,4	0,1
	12	-	-	0,5	0,2	0,4	0,1

40

* Das Polymer war zum großen Teil aufgelöst

Ebenfalls angegeben ist die wie unter I gemessene Lösungsmittelaufnahme als Maß für die Vernetzbarkeit.

5

10

15

20

25

30

35

40

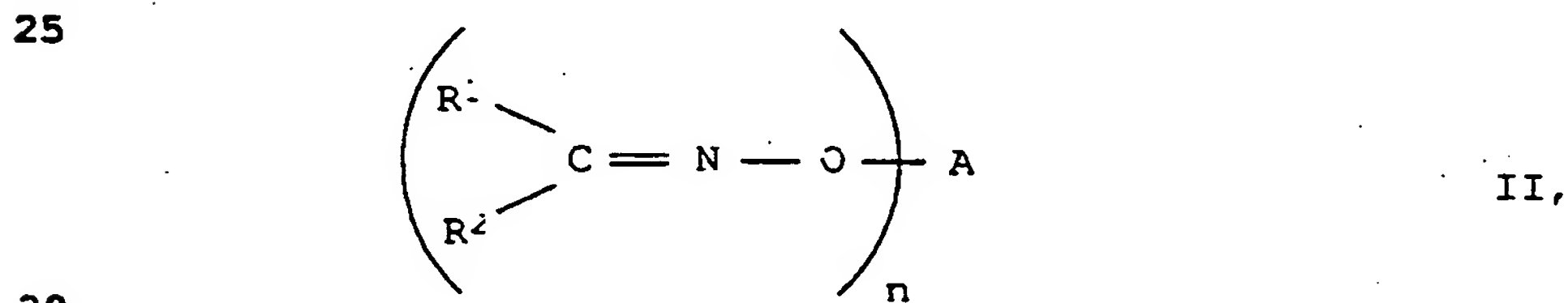
Patentansprüche

1. Dispersion oder Lösung eines radikalischen Polymerisats, Polykondensats oder Polyaddukts, welches zu 0,001 bis 20 Gew.-% aus Aldehydgruppen -CHO oder Ketogruppen -CO- besteht, enthaltend als Vernetzungsmittel eine Verbindung mit mindestens zwei H₂N-O-Gruppen oder davon abgeleitete Oximethergruppen.
2. Dispersion oder Lösung nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Hydroxylaminderivat der allgemeinen Formel



worin A für einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest aus 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, welcher durch 1 bis 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, und n für 2, 3, oder 4 steht,

oder mindestens einen Oximether der Formel



worin A und n die oben genannte Bedeutung haben und R¹ und R² unabhängig voneinander für einen C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy-, C₅-C₁₀-Cycloalkyl- oder C₅-C₁₀-Arylrest, welche auch 1 bis 3 nicht benachbarte Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome als Heteroatome in der Kohlenstoffkette oder Kohlenstoffring enthalten und durch 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl- oder -Alkoxygruppen substituiert sein können, stehen, R¹ oder R² für ein Wasserstoffatom stehen können,

oder R_1 und R_2 gemeinsam eine Brücke aus 2 bis 14 Kohlenstoffatomen bilden, wobei ein Teil der Kohlenstoffatome auch Bestandteil eines aromatischen Ringsystems sein kann.

5

3. Dispersion oder Lösung nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend Copolymerisate mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -60 und $+140^\circ\text{C}$, wobei das Copolymerisat aus

10

- a) mindestens einem Comonomeren mit mindestens einer Aldehyd- oder Ketogruppe,

15

- b) 20 bis 99,99 Gew.-% mindestens eines C_1 - bis C_{20} -Alkyl(meth)acrylats, eines Vinylesters von 1 bis 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, eines Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, eines ethylenisch ungesättigten Nitrils mit 3 bis 6 C-Atomen, eines Vinylhalogenids oder eines nichtaromatischen Kohlenwasserstoffs mit 4 bis 8 C-Atomen und mindestens 2 konjugierten Doppelbindungen, und

20

- c) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren besteht,

25

wobei der Gehalt des Monomeren a) so gewählt wird, daß das Copolymerisat zu 0,001 bis 20 Gew.-% aus Carbonylgruppen $-\text{CHO}-$ oder Ketogruppen $-\text{CO}-$ besteht und die Monomeren a), b) und c) sich zu 100 Gew.-% addieren.

30

4. Verwendung einer Dispersion oder Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Beschichtungsmittel.

5. Verwendung einer Dispersion oder Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Klebstoff.

35

6. Beschichtete Substrate, erhältlich unter Verwendung einer Dispersion oder Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ C08F8/30; C08K5/32; C08K5/33

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ C08F ; C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP, A, 0 516 074 (WACKER-CHEMIE GMBH) 2 December 1992 cited in the application see claims	1-6
X	GB, A, 1 550 811 (IMP. CHEMICAL INC.) 22 August 1979 see claims; examples 1-3	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 1993 (10.09.93)

Date of mailing of the international search report

17 September 1993 (17.09.93)

Name and mailing address of the ISA

EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized office:

Facsimile No.

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9301395
SA 74996

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 10/09/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0516074	02-12-92	DE-A- 4117487	03-12-92
GB-A-1550811	22-08-79	None	

EPO FORM P0019

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01395

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C08F8/30; C08K5/32; C08K5/33		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C08F ; C08K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ¹⁰	Kenzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
P,X	EP,A,0 516 074 (WACKER-CHEMIE GMBH) 2. Dezember 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1-6
X	GB,A,1 550 811 (IMP. CHEMICAL INC.) 22. August 1979 siehe Ansprüche; Beispiele 1-3 -----	1
<p>⁶ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
10. SEPTEMBER 1993		17. 09. 93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		Dieter Schüler

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9301395
SA 74996

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10/09/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0516074	02-12-92	DE-A- 4117487	03-12-92
GB-A-1550811	22-08-79	Keine	

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.